

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-303009

(43)Date of publication of application : 31.10.2000

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number : 11-113842

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 21.04.1999

(72)Inventor : KITAYAMA HIROKAZU

KATO YOSHINORI

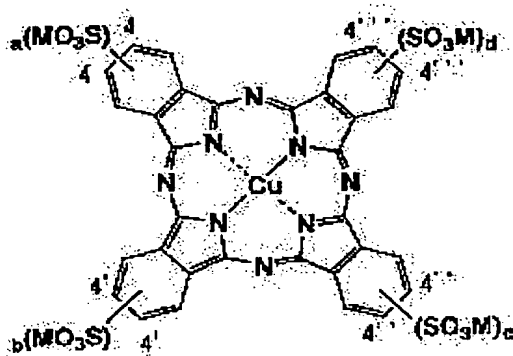
SHIRASAKI YASUO

## (54) WATER-BASE INK COMPOSITION AND INK JET RECORDING PROCESS

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an ink composition which can give a recording having high fastness to light and water by using a tetrasulfocopper phthalocyanine as the colorant.

**SOLUTION:** This composition contains a compound of the formula as the colorant. In the formula, M is H, an alkali (alkaline earth) metal, an alkylamine or alkanolamine cation, or ammonium; and (a), (b), (c) and (d) each 0 or 1; provided that their sum is 1-4. If necessary, the composition may further contain Direct Blue 86 (R) and/or Direct Blue 87 (R) and/or Direct Blue 199 (R) and/or Acid Blue 9 (R). The composition is a water-base one in which the medium is water optiotrally containing at most 1 wt.% water-soluble organic solvent and/or inorganic salt. The colorant is produced, for example, by reacting 4-sulfophthalic acid or both 4-sulfophthalic acid and phthalic anhydride in a desired ratio under heating in the presence of a catalyst and a copper compound.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-303009  
(P2000-303009A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ト<sup>\*</sup> (参考)

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

2 C 0 5 6

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E 2 H 0 8 6

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平11-113842

(22) 出願日

平成11年4月21日 (1999. 4. 21)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 北山 弘和

埼玉県大宮市北袋町2-336-322

(72) 発明者 加藤 芳則

埼玉県大宮市日進町2-1639-1-403

(72) 発明者 白崎 康夫

埼玉県大宮市南中野61-7

最終頁に続く

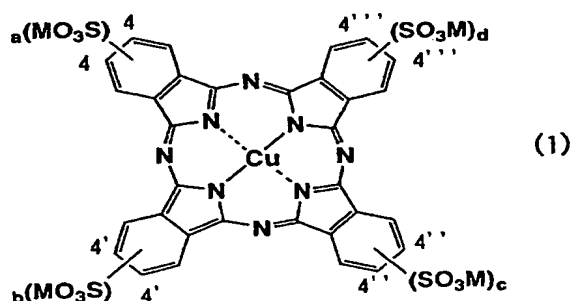
(54) 【発明の名称】 水性インク組成物及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 インクジェット記録に適する色相と鮮明性を有し、且つ記録物の耐光及び堅牢度が強く酸性条件下及び酸化性ガスでも変色の少ないシアンインク組成物の提供。

【解決手段】 色素成分として、式 (1)

【化1】



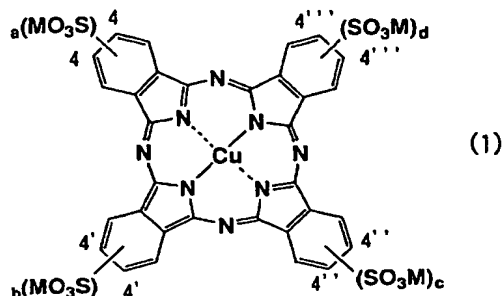
(式中、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルキルアミン、アルカノールアミンのカチオンまたはアンモニウムを示す。a、b、c、dは0又は1

で、その和は1～4の整数である。) で表される化合物を含有することを特徴とする水性インク組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】色素成分として、式(1)

【化1】



(式中、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルキルアミン、アルカノールアミンのカチオンまたはアンモニウムを示す。a、b、c、dは0又は1で、そしてその和は1～4の整数である。)で表される化合物を含有することを特徴とする水性インク組成物。

【請求項2】請求項1に記載の式(1)で示される化合物及びDirect Blue 86及び/又はDirect Blue 87及び/又はDirect Blue 199及び/又はAcid Blue 9を含有することを特徴とする水性インク組成物。

【請求項3】水及び水溶性有機溶剤を含有する請求項1又は2に記載の水性インク組成物。

【請求項4】無機塩の含有量が1重量%以下である請求項1ないし3に記載の水性インク組成物。

【請求項5】インクジェット記録用である請求項1ないし4のいずれか一項に記載の水性インク組成物。

【請求項6】インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして請求項1ないし5のいずれか一項に記載の水性インク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項7】被記録材が情報伝達用シートである請求項6に記載のインクジェット記録方法。

【請求項8】被記録材が無機物及び/又はポリマーで表面処理された情報伝達用シートである請求項6に記載のインクジェット記録方法。

【請求項9】被記録材が無機物として多孔質シリカ及び/又はアルミナゾル及び/又は特殊セラミックスで表面処理された情報伝達用シートである請求項6に記載のインクジェット記録方法。

【請求項10】被記録材がポリマーとして親水性ポリマー及び/又はアクリル系ポリマー及び/又はポリウレタン系ポリマーで表面処理された情報伝達用シートである請求項6に記載のインクジェット記録方法。

【請求項11】被記録材が親水性ポリマーとしてポリビニールアルコール及び/又はポリビニールピロリドンで表面処理された情報伝達用シートである請求項6に記載

のインクジェット記録方法。

【請求項12】請求項1ないし5のいずれか一項に記載の水性インク組成物を含有する容器。

【請求項13】請求項12に記載の容器を有するインクジェットプリンタ。

【請求項14】4-スルホフタル酸を銅化合物の存在下に反応させることにより得られるテトラスルホ銅フタロシアニン含有する水性インク組成物。

【請求項15】4-スルホフタル酸とフタル酸を銅化合物の存在下に反応させることにより得られる銅フタロシアニン含有する水性インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インク組成物及び記録方法に関する。更に詳しくは特定の化合物を含有するシアン系の水性インク組成物及びインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェットプリンタによる記録方法としてインクの各種吐出方式が開発されているが、いずれもインクの小滴を発生させ、これを種々の被記録材料(紙、フィルム、布帛等)に付着又は染着させ記録を行うものである。インクジェットプリンタによる記録方法は、記録ヘッドと被記録材料とが接触しない為、音の発生がなく静かであり、凹凸面、柔軟物質、壊れやすい製品等、場所を選ばず印字ができるという特長がある。またプリンタの小型化、高速化、カラー化が容易という特長の為、近年急速に普及し、今後も大きな伸長が期待されている。コンピュータのカラーディスプレイ上の画像又は文字情報をインクジェットプリンタにより、カラーで記録するには、一般にはイエロー(Y)、マゼンタ

(M)、シアン(C)の三原色にブラック(K)を加えた4色のインクによる減法混色で表現される。CRTディスプレイ等のレッド(R)、グリーン(G)、ブルー(B)による加法混色画像をできるだけ忠実に再現するには、使用する色素、中でもYMCのインクに使用される色素にはできるだけYMCそれぞれの標準に近い色相を有し、且つ鮮明であることが望まれる。又、インク組成物は長期の保存に対し安定であり、又プリントした画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性等の堅牢度に優れている事が求められる。今後、使用分野を拡大すべく、広告等の展示物に活用した場合、光(電灯、蛍光灯、日光等)に曝される場合が多くなり、特に耐光性の優れたインク組成物が求められている。その中でシアンインクの多くはDirect Blue 86又はDirect Blue 199のようなフタロシアニン系色素が使われており、これらの染料はマゼンタやイエローに比べ耐光性に優れるという特徴がある。しかしながら、Direct Blue 86又はDirect Blue 199のようなフタロシアニン系色素は酸性

条件下ではグリーン味の色相であり、シアンインクには不適当である。そのためこれらの色素をシアンインクとして用いる場合は中性からアルカリ性の条件下で使用するのが最も適している。しかしインクが中性からアルカリ性でも、用いる被記録材料が酸性紙である場合印刷物の色相が大きく変化する可能性がある。さらに昨今環境問題として取りあげられることの多い酸化窒素ガスやオゾン等の酸化性ガスによってもグリーン味に変色する。以上のことから水性シアンインクでもまだ市場の要求を十分に満足する製品を提供するには至っていない。

### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】インクジェットプリンタの用途はOA用小型プリンタから産業用の大型プリンタまで拡大されており、印刷物を戸外でさす機会が増えていることから耐水性及び耐光性等の堅牢性がこれまで以上に求められている。耐水性については多孔質シリカ、カチオン系ポリマー、アルミナゾル又は特殊セラミックスなどインク中の色素を吸着し得る無機微粒子をPVA樹脂などととも紙の表面にコーティングすることにより大幅に改良される。また、耐光性についてはシアンに用いられているフタロシアニン色素は他のマゼンタやイエローと比べ優れており耐光性を向上させる研究はマゼンタやイエローほどにはなされていない。しかしながら現在用いられているシアンは酸性条件下及び酸化性ガス下で変色、退色等の問題がある。酸性雨又は酸化窒素ガス等の環境問題が騒がれる中、戸外においても印刷物の品質を維持するためには酸性条件下及び酸化性ガス下でも変色、退色の少ないインクを開発することが重要な課題となっている。

【0004】インクジェット記録用水性インクに用いられるシアンの色素骨格としてはフタロシアニン系やトリフェニルメタン系が代表的である。しかし現在用いられているフタロシアニン系色素については色相、耐水性、耐光性には優れているが、酸性条件下での変色、退色等の問題がある。またトリフェニルメタン系については色相は良好であるが、耐光性、耐水性において非常に劣る。本発明は、インクジェット記録に適する色相と鮮明性を有し、且つ記録物の耐光、耐水性堅牢度が強く、更に酸性条件下においても変色、退色の少ないシアンインク組成物を提供する事を目的とする。

### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。即ち本発明は、(1)色素成分として、式(1)

### 【0006】

#### 【化2】

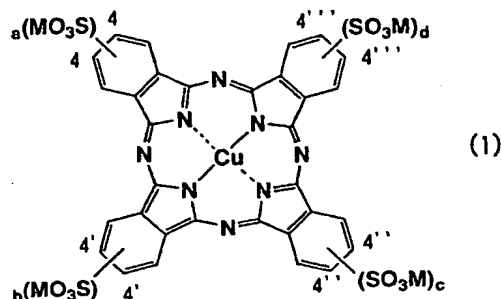
10

20

30

40

50



【0007】(式中、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルキルアミン、アルカノールアミンのカチオンまたはアンモニウムを示す。a、b、c、dは0又は1で、そしてその和は1～4の整数である。)で表される化合物を含有することを特徴とする水性インク組成物、(2)(1)に記載の式(1)で示される化合物及びDirect Blue 86及び/又はDirect Blue 87及び/又はDirect Blue 199及び/又はAcid Blue 9を含有することを特徴とする水性インク組成物、(3)水及び水溶性有機溶剤を含有する(1)又は(2)に記載の水性インク組成物、(4)無機塩の含有量が1重量%以下である(1)ないし(3)に記載の水性インク組成物、(5)インクジェット記録用である(1)ないし(4)のいずれか一項に記載の水性インク組成物、

【0008】(6)インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして(1)ないし(5)のいずれか一項に記載の水性インク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法、(7)被記録材が情報伝達用シートである(6)に記載のインクジェット記録方法、(8)被記録材が無機物及び/又はポリマーで表面処理された情報伝達用シートである(6)に記載のインクジェット記録方法、(9)被記録材が無機物として多孔質シリカ及び/又はアルミナゾル及び/又は特殊セラミックスで表面処理された情報伝達用シートである(6)に記載のインクジェット記録方法、(10)被記録材がポリマーとして親水性ポリマー及び/又はアクリル系ポリマー及び/又はポリウレタン系ポリマーで表面処理された情報伝達用シートである(6)に記載のインクジェット記録方法、(11)被記録材が親水性ポリマーとしてポリビニルアルコール及び/又はポリビニルピロリドンで表面処理された情報伝達用シートである(6)に記載のインクジェット記録方法、(12)(1)ないし(5)のいずれか一項に記載の水性インク組成物を含有する容器、(13)(12)に記載の容器を有するインクジェットプリンタ、(14)4-スルホフタル酸を銅化合物の存在下に反応させることにより得られるテトラスルホ銅フタロシアニンを含有する水性インク組成物、(15)4-スルホフタル酸とフタル酸を銅化合物の存

在下に反応させることにより得られる銅フタロシアニンを含む水性インク組成物、に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明を詳細に説明する。本発明の水性インク組成物は、色素成分として、シアン系の前記式(1)で表される化合物を含有することを特徴とし、他のシアン系化合物(Direct Blue 86、Direct Blue 87、Direct Blue 199、Acid Blue 9)との混合物としても使用される。

【0010】本発明で使用するシアン系色素成分は、通常無水フタル酸及び4-スルホフタル酸を原料にして製造される。4-スルホフタル酸と無水フタル酸の反応のモル比を変えることによりスルホン基の数を調整することが可能である。しかしモノ又はジスルホンフタロシアニンは溶解性が低いため、インクとして使用する場合は含有量が少ないほうが好ましい。その含有量は、例えば質量分析法(ESI-MS=エレクトロスプレーイオン化測定法)又は元素分析法からモノ及びジスルホン銅フタロシアニンが50%以下、好ましくは40%以下、さらに好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下程度である。尚、式(1)の化合物はJ. H. Weber, Inorganic Chemistry, Vol 4, 469 (1965)に記載されている。

【0011】本発明で使用する色素成分を製造するには、例えば4-スルホフタル酸または4-スルホフタル酸と無水フタル酸を所望の割合で用い、触媒及び銅化合物の存在下、加熱反応することにより得られる。反応温度は通常常圧で150~290℃、好ましくは170~270℃である。また反応時間は反応温度により変わるが通常1~8時間である。反応終了後、濾過、塩析(又は酸析)、乾燥することにより式(1)の化合物が得られる。尚、式(1)のa、b、c、dは0又は1で4-スルホフタル酸類と無水フタル酸類の使用割合により、その和は平均値として4以下の数となる。銅化合物としては、例えば塩化銅があげられる。

【0012】上記の方法で合成される化合物は、通常遊離酸の形あるいはその塩の形で得られる。遊離酸とするには、例えば酸析すればよい。また、塩にするには、例えば遊離酸にしたものに所望の有機又は無機の塩基を添加する通常の塩交換法を適用すればよい。

【0013】こうして得られる前記式(1)の化合物のMは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルキルアミン、アルカノールアミンのカチオンまたはアンモニウムであるが、アルカリ金属としては、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等が、アルカリ土類金属としては、例えばカルシウム、マグネシウム等がそれぞれ挙げられる。又アルキルアミンとしては、例えばメチルアミン、エチルアミン等が、アルカノールアミンとしては、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミ

ン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等がそれぞれ挙げられる。好ましいMとしては、例えば水素イオン、アンモニウムイオンやナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等のアルカリ金属イオン、モノエタノールアミンイオン、ジエタノールアミンイオン、トリエタノールアミンイオン、モノイソプロパノールアミンイオン、ジイソプロパノールアミンイオン等のアルカノールアミンイオン等が挙げられる。

【0014】前記式(1)において、a、b、c、dは0又は1でその和は4以下の整数である。通常、4-スルホフタル酸のみを用いてフタロシアニンを合成しない限り、a、b、c、dの和が0~4の化合物の混合物として得られる。しかしa、b、c、dの和が0及び1のものは溶解性が低いため濾過や精製の過程で前記したような混合量に調整するのが好ましい。なお、a、b、c、dの和は質量分析法(ESI-MS)、元素分析、中和滴定等の方法により測定出来る。

【0015】本発明の水性インク組成物中の色素成分は、前記式(1)の化合物単独または前記式(1)の化合物と他のシアン系化合物(Direct Blue 86、Direct Blue 87、Direct Blue 199、Acid Blue 9)との混合物として使用される。混合使用される場合、その混合割合が後者が0~60%、好ましくは0~50%、さらに好ましくは0~40%、特に好ましくは0~30%で、これを水又は水溶性有機溶剤に溶解したものである。インクのpHは6~11程度が好ましい。この水性インク組成物をインクジェット記録用プリンタで使用する場合は、インク組成物に含まれる金属陽イオンの塩化物(例えば塩化ナトリウム)、硫酸塩(例えば硫酸ナトリウム)等の無機塩の含有量は少ない方が好ましく、その含有量は無機塩の総含有量として1重量%以下であることが好ましい。無機塩の少ないインク組成物を製造するには、例えば逆浸透膜による通常の方法又は式(1)他の色素成分の乾燥品あるいはウェットケーキをメタノール及び水の混合溶媒中で攪拌し、濾過、乾燥する等の方法で脱塩処理すればよい。

【0016】本発明の水性インク組成物は水を媒体として調製されるが、式(1)の化合物は該水性インク組成物中に、好ましくは0.1~20重量%、より好ましくは0.1~10重量%、更に好ましくは0.5~8重量%含有される。本発明の水性インク組成物にはさらに水溶性有機溶剤やインク調製剤を含有していても良い。水溶性有機溶剤の含有量は0~30重量%、好ましくは10~30重量%、又インク調製剤は0~5重量%、好ましくは0~2重量%である。

【0017】本発明のインク組成物は、蒸留水及びイオン交換水等の不純物を除去した水に、前記の化合物及び

10

20

30

40

50

必要により下記水溶性有機溶剤、インク調製剤等を添加混合することにより調製される。また、水と下記水溶性有機溶剤、インク調製剤等との混合物に色素成分（染料）を添加、溶解してもよい。また必要ならインク組成物を得た後で濾過を行い、狭雑物を除去してもよい。なお、所望なら本発明の目的をはずれない範囲で前記以外の色素成分を加えてもよい。

【0018】使用し得る水溶性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルカノール、N、N-ジメチルホルムアミド又はN、N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド、ε-カプロラクタム、N-メチルピロリジン-2-オン等のラクタム類、尿素、1, 3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン又は1, 3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の環式尿素、アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトン又はケトアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、エチレングリコール、1, 2-又は1, 3-プロピレングリコール、1, 2-又は1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub> アルキレン単位を有するモノ-、オリゴ-又はポリアルキレングリコール又はチオグリコール、グリセリン、ヘキサ-1,

2, 6-トリオール等のポリオール（トリオール）、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールのC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルキルエーテル、γ-ブチロラクトン又はジメチルスルホキシド等があげられる。これらの水溶性有機溶剤は2種以上併用してもよい。

【0019】有利な水溶性有機溶媒としては、N-メチルピロリジン-2-オン、C<sub>2</sub>～C<sub>6</sub> アルキレン単位を有するモノ、ジ又はトリアルキレングリコール、好ましくはモノ、ジ又はトリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、特に、N-メチルピロリジン-2-オン、ジエチレングリコール、ジメチルスルホキシドの使用が好ましい。

【0020】インク調製剤としては、例えば防腐防霉剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤などがあげられる。

【0021】防腐防霉剤としては、例えばデヒドロ酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタ

クロロフェノールナトリウム等が挙げられる。

【0022】pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのpHを6～11の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。その例として、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。

【0023】キレート試薬としては、例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグルコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどがあげられる。水溶性高分子化合物としては、例えばポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等があげられる。水溶性紫外線吸収剤としては、例えばスルホン化したベンゾフェノン、スルホン化したベンゾトリアゾール等があげられる。染料溶解剤としては、例えばε-カプロラクタム、エチレンカーボネート、尿素等があげられる。界面活性剤としては、例えばアニオン系、カチオン系、ノニオン系等の公知の界面活性剤があげられる。

【0024】本発明のインクジェット記録方法における被記録材としては、例えば紙、フィルム等の情報伝達用シート、繊維及び皮革等が挙げられる。情報伝達用シートについては、表面処理されたもの、具体的にはこれらの基材にインク受容層を設けたものが好ましい。インク受容層を設けたものは通常インクジェット用専用紙（フィルム）やインクジェット用光沢紙（フィルム）と呼ばれ、例えばビクトリコ（旭硝子社製）、カラーBJペーパー、カラーBJフォトフィルムシート（いずれもキャノン社製）、カラーイメージジェット用紙（シャープ社製）、スーパーファイン専用光沢フィルム（セイコーエプソン社製）、ピクタファイン（日立マクセル社製）等が挙げられる。インク受容層の一例を挙げると、例えば多孔質シリカ、アルミナゾルや特殊セラミックス等のインク中の色素を吸着し得る無機微粒子をポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の親水性ポリマーと共に上記基材表面に塗工することにより設けられる。なお、普通紙にも利用できることはもちろんである。

【0025】本発明による水性インク組成物は水への溶解性が高く貯蔵中沈殿の分離が生じない。また本発明の水性インク組成物をインクジェットプリンタにおいて使用する場合、噴射ノズルの目詰まりが生ずることがなく、長い時間（一定の再循環下における使用または断続

10

20

30

40

50

的に中間的遮断下での使用) 保存しても本発明の水溶性インク組成物は物理的性質の変化を生じない。

【0026】本発明の容器は上記の水溶性インク組成物を含有する。また、本発明のインクジェットプリンタは、この水溶性インク組成物を含有する本発明の容器がインクタンク部分にセットされたものである。本発明のインク組成物は、特に上記のようなインク受容層を設けたインクジェット用専用紙(フィルム)やインクジェット用光沢紙(フィルム)等のインクジェット用として製造された紙やフィルムに適用された場合、本発明の効果がより発揮されて好ましい。

【0027】本発明の水溶性インク組成物は、鮮明で、JNC(社団法人 日本印刷産業機械工業会)の標準シアン色に近似した理想的なシアン色であり、他のマゼンタ、イエローのインクと共に用いる事で、広い可視領域の色調を色出しする事ができる。また、耐光性及び耐水性が優れ、酸性条件下の使用に強い既存のマゼンタ、イエロー、ブラックと共に用いることで耐光性及び耐水性に優れ、酸性条件下での使用にも強い記録物を得ることができる。

#### 【0028】

【実施例】以下に本発明を更に実施例により具体的に説明する。尚、本文中「部」及び「%」とあるのは、特別の記載のない限り重量基準である。

#### 【0029】合成例1

冷却管の付いた四つ口フラスコに、スルホラン40部に加え、180℃まで1時間で昇温し、そこに4-スルホフタル酸40部、塩化アンモニウム4.5部、尿素55部、モリブデン酸アンモニウム0.5部、塩化銅(II)6部を加え、同温度で6時間攪拌した。反応液を40℃まで冷却したのち、目的物をヌッチェで濾過し、400部のメタノールで洗浄した。続いて得られたウェットケーキに300部の水を加え、48%苛性水溶液でpH10に調整し、80℃で1時間攪拌する。そして攪拌しながら35%の塩酸水溶液を加えpHを3にし、そこに食塩80部を徐々に添加する。析出した結晶を濾取し20

上記合成例で得られた各色素成分  
(脱塩処理した物を使用)

水	
グリセリン	
尿素	
N-メチル-2-ピロリドン	
IPA	
ブチルカルビトール	
計	

【0033】また既存のシアン色素との配合インクは合成例1で得られた色素成分とDirect Blue 86、Direct Blue 87、Direct Blue 199、Acid Blue 9をそれぞれ重量比で9対1に配合し、上記インク組成物と光学濃度が

%食塩水150部で洗浄してウェットケーキ90部を得た。続いてメタノールを210部加え1時間攪拌し、析出した結晶を濾別し、70%メタノール水溶液300部で洗浄後乾燥して、式(1)においてそれぞれの各ベンゼン核の4位(4、4'、4''、4''')にスルホン基を合計4個有するスルホ銅フタロシアニン22.9部を青色結晶として得た。 $\lambda_{\max}$ : 629nm(水溶液中)。

#### 【0030】合成例2

冷却管の付いた四つ口フラスコに、ニトロベンゼン40部に加え、180℃まで1時間で昇温し、そこに4-スルホフタル酸32部、無水フタル酸6部、塩化アンモニウム4.5部、尿素55部、モリブデン酸アンモニウム0.5部、塩化銅(II)6部を加え、同温度で6時間攪拌した。反応液を40℃まで冷却したのち、目的物をヌッチェで濾過し、400部のメタノールで洗浄した。続いて得られたウェットケーキに300部の水を加え、48%苛性水溶液でpH10に調整し、80℃で1時間攪拌する。攪拌しながら35%の塩酸水溶液を加えpHを3にし、そこに食塩80部を徐々に添加する。析出した結晶を濾取し20%食塩水150部で洗浄してウェットケーキ90部を得た。続いてメタノールを210部加え1時間攪拌し、析出した結晶を濾別し、70%メタノール水溶液300部で洗浄後乾燥して、式(1)において、4位にスルホン基が1分子内に平均で3個有する銅フタロシアニン(スルホン基導入数比、4個:3個:2個=3:10:3、ESI-MSから)27.9部を青色結晶として得た。(スルホン基2個体の割合18.8%)  $\lambda_{\max}$ : 629nm(水溶液中)。

#### 【0031】実施例1

##### (A) インクの作成

下記表1に記載の各成分を混合溶解し、0.45 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過することによりインクジェット用水溶性インク組成物を得た。

#### 【0032】

##### 【表1】

2.0部

79.0部

5.0部

5.0部

4.0部

3.0部

2.0部

100.0部

合うように調整した。

##### 【0034】(B) インクジェットプリント

インクジェットプリンタ(商品名 NEC社PICTY 80L)を用いて、普通紙(プリンタペーパーA4 TLB5A4S(キャノン社製))と無機物及び/又はボ

リマーで表面処理された市販の3種の加工紙（専用紙（カラーイメージジェット用コート紙 STX73A4（シャープ社製））、光沢フィルムA（カラーBJフォトシートフィルムCA-101（キャノン社製））、光沢フィルムB（専用光沢フィルム MJA4SP6（セイコーエプソン社製）））の計4種の被記録材料にインクジェット記録を行った。本発明の水溶性インク組成物の記録画像の色相、鮮明性、耐光試験、耐水試験、酸化窒素ガス変褪色試験及び酸滴下変色試験の結果を表2及び3に示す。

【0035】比較対象として実際にインクジェット用シアン色素として用いられているDirect Blue 86（比較例1）、Direct Blue 87（比較例2）、Direct Blue 199（比較例3）及びAcid Blue 9（比較例4）を同様のインク組成で本発明のインク組成物と光学濃度が合うように調整したインク組成物の記録画像の色相、鮮明性、耐光試験、耐水試験、酸化窒素ガス変褪色試験及び酸滴下変色試験の結果を表4に示す。また、本発明のインク組成物の色相及び鮮明性と比較するための資料としてJNCのJAPANCOLORの標準シアンのカラーサンプルの色相及び鮮明性を表5に示す。

#### 【0036】（C）記録画像の評価

##### ① 色相評価

記録画像の色相、鮮明性：記録紙をGRETAG SP M50（GRETAG社製）を用いて測色し、 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  値を算出。色相はJNCのJAPANCOLORの標準シアンのカラーサンプルとの比較、鮮明性は $C^* = ((a^*)^2 + (b^*)^2)^{1/2}$  で評価した。

##### ② 耐光試験

カーボンアークフェードメーター（スガ試験機社製）を用い、記録画像に40時間カーボンアークを照射した。

判定級は、JIS L-0841に規定されたブルースケールの等級に準じて判定するとともに、上記の測色システムを用いて試験前後の色差（ $\Delta E$ ）を測定した。

##### ③ 耐水試験

水を張ったビーカー中に記録紙を入れ、2分間攪拌した後取り出し風乾し、試験前後の変化をJIS変褪色グレースケールで判定するとともに、上記の測色システムを用いて試験前後の色差を測定した。

##### ④ 酸化窒素ガス変褪色試験

JIS規格における染色した繊維品の酸化窒素に対する染色堅牢度試験方法（L 0855）に基づき、強試験（弱試験3回）及び更に強い試験（酸化窒素ガス中に1時間放置）を行い、目視による判定（◎ 色相変化極めて小さい、○ 色相変化小さい、△ 色相変化やや大きい、× 色相変化大、G グリーン味に変色、B ブルー又はネイビーに変色）とともに、上記の測色システムを用いて試験前後の色差を測定した。

##### ⑤ 酸滴下試験

印刷物に10%塩酸水溶液を滴下し、その変色を目視による判定（◎ 色相変化極めて小さい、○ 色相変化小さい、△ 色相変化やや大きい、× 色相変化大、G グリーン味に変色）とともに、上記の測色システムを用いて試験前後の色差を測定した。

【0037】以下表2及び表3に本発明の水溶性インクの色相、鮮明性、耐光性、耐水性、耐酸化窒素ガス性、耐酸変色性のデータを示す。比較対象として一般にインクジェット用水溶性シアンインクとして用いられている色素（Direct Blue 86（比較例1）、Direct Blue 87（比較例2）、Direct Blue 199（比較例3）及びAcid Blue 9（比較例4））のデータを表4に示す。

#### 【0038】

【表2】

色素成分	メディア	色差			鮮明性 $C^*$	耐光性 ( $\Delta E$ )	耐水性 ( $\Delta E$ )	耐酸化窒素ガス		耐酸変色 ( $\Delta E$ )
		$L^*$	$a^*$	$b^*$				JIS 強 ( $\Delta E$ )	1h 放置 ( $\Delta E$ )	
合成例1	普通紙	57.3	-27.5	-35.5	44.9	5級 (2.4)	2級 (14.0)	◎ (0.3)	○ (5.4)	○ (11.5)
	専用紙	48.5	-33.3	-52.1	61.8	4-5級 (4.8)	4-5級 (5.1)	○ (5.1)	○ (7.8)	○ (9.1)
	光沢フィルム A	53.3	-45.8	-53.5	70.4	4-5級 (5.2)	4-5級 (5.7)	◎ (1.3)	△-○ (13.6)	○ (10.8)
	光沢フィルム B	52.1	-42.1	-54.4	68.8	5級 (2.5)	5級 (3.1)	◎ (2.9)	△-○ (13.3)	○ (9.4)
合成例2	普通紙	55.8	-26.1	-30.5	40.1	5級 (1.4)	2級 (18.8)	◎ (0.4)	○ (3.4)	○ (11.2)
	専用紙	46.5	-33.5	-47.1	57.8	4-5級 (4.0)	3級 (11.2)	○ (5.1)	○ (11.1)	△-○ (12.7)
	光沢フィルム A	50.8	-46.1	-50.1	67.9	5級 (1.9)	2級 (14.6)	◎ (2.2)	○ (6.0)	△-○ (12.5)
	光沢フィルム B	49.1	-41.2	-50.5	65.2	5級 (3.2)	3級 (10.8)	◎ (1.0)	△-○ (13.1)	○ (11.6)



【0039】

【表3】

色素成分	メディア	色差			鮮明性 C*	耐光性 ( $\Delta E$ )	耐水性 ( $\Delta E$ )	耐酸化窒素ガス		耐酸変色 ( $\Delta E$ )
		L*	a*	b*				JIS 強 ( $\Delta E$ )	1 h 放置 ( $\Delta E$ )	
合成例1 + Direct blue 86	普通紙	58.1	-26.6	-36.9	45.5	4-5級 (3.6)	1級 (26.3)	◎ (2.4)	○ (8.4)	△ (17.8)
	専用紙	50.2	-32.8	-55.4	64.3	4級 (8.1)	3級 (9.2)	×G (20.6)	×G (24.2)	×G (21.9)
	光沢フィルム A	54.7	-45.1	-55.2	71.3	4級 (8.6)	4級 (7.5)	△ (14.1)	△ (17.1)	△-○ (13.7)
	光沢フィルム B	52.9	-40.7	-55.7	68.9	4-5級 (5.3)	5級 (1.9)	△-○ (12.7)	△ (17.8)	△-○ (13.9)
合成例1 + Direct Blue 87	普通紙	57.3	-27.7	-38.2	47.1	4-5級 (4.3)	1級 (21.5)	○ (3.6)	○ (9.2)	△ (18.9)
	専用紙	49.8	-33.2	-55.1	64.2	4級 (7.7)	3級 (8.6)	×G (21.0)	×G (25.5)	×G (24.4)
	光沢フィルム A	54.4	-45.2	-55.6	71.7	4級 (8.7)	4級 (8.1)	△ (15.4)	△ (20.8)	△ (15.8)
	光沢フィルム B	53.5	-41.1	-55.7	69.2	4-5級 (5.6)	4-5級 (5.1)	△ (14.5)	△ (18.4)	△ (17.2)
合成例1 + Direct Blue 199	普通紙	58.1	-26.4	-37.9	46.3	4-5級 (3.4)	1級 (30.7)	○ (4.0)	○ (7.5)	△ (16.9)
	専用紙	51.7	-34.3	-54.6	64.5	4級 (7.5)	4級 (6.4)	△ (18.2)	×G (24.2)	△G (18.8)
	光沢フィルム A	56.2	-45.3	-54.1	70.5	4級 (7.3)	4-5級 (3.9)	○ (10.5)	△ (17.9)	△ (14.4)
	光沢フィルム B	54.8	-41.5	-55.2	69.1	4級 (6.3)	4級 (6.7)	○ (8.8)	△ (16.7)	△ (14.0)
合成例1 + Acid Blue 9	普通紙	57.8	-28.9	-38.4	48.1	4級 (7.8)	1級 (23.5)	○ (3.0)	○ (7.8)	△ (17.1)
	専用紙	49.8	-33.9	-54.2	63.9	4級 (7.4)	4-5級 (3.4)	△ (14.4)	△B (19.5)	× (21.2)
	光沢フィルム A	53.6	-44.6	-55.9	71.5	3-4級 (10.9)	5級 (2.9)	○ (6.0)	△ (17.7)	△-○ (12.1)
	光沢フィルム B	52.9	-41.5	-55.8	69.5	4級 (7.7)	5級 (2.6)	○ (9.5)	△ (18.4)	△ (14.8)

30

【0040】

【表4】

40

50

色素成分	メディア	色差			鮮明性 C*	耐光性 ( $\Delta E$ )	耐水性 ( $\Delta E$ )	耐酸化窒素ガス		耐酸変色 ( $\Delta E$ )
		L*	a*	b*				JIS 強 ( $\Delta E$ )	1h放置 ( $\Delta E$ )	
Direct blue 86	普通紙	55.8	-33.4	-29.7	44.6	4-5級 (5.1)	2級 (17.7)	◎ (2.9)	$\Delta G$ (12.5)	$\times G$ (19.6)
	専用紙	49.9	-34.2	-54.6	64.4	3-4級 (11.4)	4級 (4.8)	$\Delta G$ (17.7)	$\times G$ (28.6)	$\times G$ (30.6)
	光沢フィルム A	49.9	-45.6	-48.9	66.9	4級 (7.7)	3級 (9.9)	$\Delta-O G$ (10.9)	$\times G$ (27.5)	$\times G$ (34.1)
	光沢フィルム B	49.4	-45.4	-48.1	66.1	4級 (7.9)	3級 (8.2)	$\Delta G$ (16.7)	$\times G$ (26.2)	$\times G$ (31.9)
Direct Blue 87	普通紙	54.3	-35.9	-35.7	50.6	3-4級 (10.5)	1級 (35.4)	○ (4.3)	$\Delta G$ (15.8)	$\times G$ (29.5)
	専用紙	48.3	-33.9	-55.3	64.9	3-4級 (10.5)	2級 (17.2)	$\times G$ (21.3)	$\times G$ (29.1)	$\times G$ (38.6)
	光沢フィルム A	51.5	-42.4	-56.8	70.9	3-4級 (10.5)	3級 (8.4)	$\times G$ (20.7)	$\times G$ (35.5)	$\times G$ (46.2)
	光沢フィルム B	51.8	-45.2	-50.4	67.7	4級 (5.2)	5級 (1.1)	$\times G$ (22.1)	$\times G$ (28.7)	$\times G$ (41.1)
Direct Blue 199	普通紙	52.1	-29.6	-38.9	48.9	4級 (6.2)	1級 (24.1)	○ (3.4)	$\Delta G$ (14.3)	$\times G$ (24.1)
	専用紙	43.9	-24.2	-58.9	63.7	3-4級 (11.7)	2級 (17.8)	$\times G$ (30.5)	$\times G$ (42.3)	$\times G$ (48.4)
	光沢フィルム A	47.5	-34.4	-62.1	71.1	3-4級 (9.8)	2級 (15.8)	$\times G$ (27.9)	$\times G$ (36.1)	$\times G$ (48.4)
	光沢フィルム B	45.3	-31.8	-59.4	67.4	4級 (6.9)	3級 (13.4)	$\times G$ (29.4)	$\times G$ (38.4)	$\times G$ (48.5)
Acid Blue 9	普通紙	62.9	-34.9	-37.9	51.6	1級 (63.1)	1級 (50.1)	◎ (1.7)	$\Delta-O$ (12.3)	$\times$ (54.2)
	専用紙	58.2	-43.9	-48.9	65.8	1級 (78.9)	4級 (5.4)	$\times B$ (30.1)	$\times B$ (58.9)	$\times$ (49.7)
	光沢フィルム A	60.8	-48.5	-51.8	70.9	1級 (80.6)	3-4級 (9.5)	○ (4.6)	$\times B$ (60.7)	$\times$ (22.5)
	光沢フィルム B	60.4	-46.2	-49.5	67.7	1級 (77.9)	3級 (11.8)	○ (10.5)	$\times B$ (56.4)	$\Delta$ (14.8)

【0041】表2の結果を比較例の表4と比較したところ、本発明のインクによる印刷物は、耐光性、耐水性が良好であり、耐酸化窒素ガス性及び耐酸変色性の試験でも変色はほとんど見られなかった。一方一般的に使用されているDirect Blue 86、Direct Blue 87、Direct Blue 199及びAcid Blue 9ではグリーン味（フタロシアニン系色素）に変色したり、ブルー味（トリフェニルメタン系色素）に変色している。特に無機物及び／又はポリマーで表面処理された情報伝達シートでの印刷物（専用

表5

	色相			鮮明性
	L*	a*	b*	(C*)
JNC標準シアン	53.9	-35.9	-50.4	61.9

【0044】表2及び表3と表5の比較から本発明のインクはJNCの標準シアンの色相に近似しており、インクジェット用シアン系インクとして適している。

【0045】以上のことから本発明のインクは酸性条件下でも変色が少ない使用範囲が広い非常に優れたインクジェット用シアン系インクであることがわかる。

【0046】

紙、光沢フィルムA、光沢フィルムB）で大きな差が見られた。また表3の結果よりこれら一般的に使用されているシアン色素もスルホン基を有する銅フタロシアニン色素と配合して用いると、単独で用いるよりも酸化窒素ガス下及び酸性条件下での変色がおさえられることがわかった。

【0042】色相及び鮮明性の比較用資料として、JNCのJAPAN Colorの標準シアンのカラーサンプルの色相及び鮮明性を表5に示す

【0043】

【発明の効果】本発明のインク組成物は、インクジェット用インクとして高濃度のインクジェット印刷が可能で、長期間保存後の結晶析出、物性変化、色変化等もなく、貯蔵安定性が良好である。又、本発明のインク組成物をインクジェット記録用のシアンインクとして使用した印刷物は耐光性及び耐水性に優れ、マゼンタ、イエロー及びブラック染料と共に用いることで耐光性及び耐水

性に優れたインクジェット記録が可能である。更に、酸化窒素ガスやオゾン等の酸化性ガス下においても変色が少なく、また 10%塩酸水溶液の滴下試験も良好である。特に無機物及び／又はポリマーで表面処理された情報伝達シートでの印刷物で優れた結果を示す。この結果から本発明のインク組成物は戸外での使用及び酸性紙へ

の印刷など今まで以上に広い使用用途にインクジェット法による印刷記録の適用を可能にするものである。本発明のインキ組成物による印刷面は鮮明で好ましいシアン色であることから、他のマゼンタ、イエローのインクと共に用いる事で、広い可視領域の色調を色出しする事ができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02  
2H086 BA53 BA55 BA59  
4J039 BA10 BA18 BA29 BA30 BC07  
BC09 BC12 BC13 BC16 BC20  
BC31 BC33 BC36 BC37 BC50  
BC51 BC54 BC60 BE03 BE04  
BE12 CA03 EA16 EA35 EA38  
EA40 EA42 EA44 GA24